Beiträge zur Kenntniss

des

Dimethylalphanaphtylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosoph. Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Kasimir Lagodzinski

aus Warschau.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0112

Seinen theuren Eltern

aus Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. C. Engler für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Einleitung.

Dimethylalphanaphtylamin wurde zuerst im Jahre 1878 von L. Landshof[1]) durch die Einwirkung von Jodmethyl auf α-Naphtylamin dargestellt. Neben Angaben über Darstellungsweise finden wir in der eben citirten Abhandlung eine Beschreibung von zugehörigen Platinchlorid- und Jodmethylverbindungen. Somit war von Landshof ein Analogon des Dimethylanilins, als solches charakterisirt. In folgendem Jahre, »in der Hoffnung zu einem dem Methylviolett analogen Farbstoff zu gelangen«, untersuchten P. Monnet, J. Rererdin und E. Nölting[2]) das Verhalten des Dimethylalphanaphtylamins gegen die im Methylviolettprocess angewandten Oxydationsmittel, also wahrscheinlich gegen Kupferchlorid, Kupfersulfat, Essigsäure und chlorsaures Kali. Diese Versuche führten jedoch zu einer vollkommenen Zerstörung der Substanz, indem sich schwärzliches Harz von stechendem Geruch bildete. Andere Oxydationsmittel, wie Braunstein, Kaliumbichromat und Schwefelsäure gaben kein besseres Resultat. Aus dem Einwirkungsproduct von Kaliumbichromat auf Dimethylalphanaphtylamin konnte eine kleine Menge eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers von

[1]) Ber. 11, 638.
[2]) Ber. 12, 2306.

123—124° Schmp., welcher sich alsbald als α-Naphtochinon erwies, isolirt werden.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Umwandlung des α-Naphtylamins in α-Naphtylmethyläther beschreibt A. Hautzsch[1]) die Darstellung des Dimethylalphanaphtylamins aus dem trockenen Hydrochlorat der Base mit der berechneten Menge von Methylalkohol. Diese Reaction verläuft fast quantitativ und entspricht vollkommen der Bildung von Dimethylanilin aus Anilin und Holzgeist.

Beim Studium des Verhaltens von Benzotrichlorid gegen tertiäre aromatische Basen gelangt O. Doebner[2]) zu dem Schluss, dass: »Andere nicht zur Benzolreihe gehörige tertiäre Basen sich gegenüber Benzotrichlorid wesentlich verschieden vom Dimethylanilin zu verhalten scheinen. So geben weder α- noch β-Dimethylnaphtylamin einen grünen Farbstoff.«

Im Jahre 1885 folgten die Angaben von O. Hess[3]) über die Ueberführung von Dimethylalphanaphtylamin in Benzoylmonomethylalphanaphtylamin.

Eine eingehendere Untersuchung über die Reactionsfähigkeit des Dimethylalphanaphtylamins lieferte die Arbeit von P. Friedländer und P. Welmans[4]).

Durch Erwärmen von Benzolsulfosäureazodimethylnaphtylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man Amiolodimethylnaphtylamin, welches ein öliges, an der Luft sich leicht oxydirendes Product darstellt. Das zugehörige Acetylderivat, $(\alpha_1\alpha_4)C_{10}H_6.NHC_2H_3O.N(CH_3)_2$

[1]) Ber. 13, 1518.
[2]) Ber. 13, 2229.
[3]) Ber. 18, 68.
[4]) Ber 21, 3123.

krystallisirt in schönen grossen Blättern. Natriumnitrit wandelt Dimethylalphanaphtylamin in saurer Lösung in Nitrosodimethylalphanaphtylamin $(\alpha_1\,\alpha_4)\,C_{10}H_6 . NO . N(CH_3)_2$ um. Reducirt man diese Verbindung mit Zinnchlorür, so entsteht $(\alpha_1\,\alpha_4)\,C_{10}H_6 . NH_2 . N(CH_3)_2$, welche eine Acetylverbindung liefert, die mit der auf oben beschriebenem Wege dargestellten Verbindung identisch ist. Die wässrige und die alkoholische Lösung zersetzen sich nach einiger Zeit ziemlich leicht unter Bildung von Dimethylamin und α-Nitrosoalphanaphtol.

Chlorkohlenoxyd wirkt auf Dimethylnaphtylamin bereits in der Kälte ein. Nach Uebersättigen mit Natron, Ausfällen mit Säure und entsprechender Reinigung erhält man die freie Carbonsäure. Die Carboxylgruppe befindet sich in Parastellung, weil die aus Sulfanilsäure und Dimethylnaphtylamincarbonsäure dargestellte Azosäure, $C_{10}H_6 . N(CH_3)_2 . N = N . C_6H_4 . SO_3H$, sich als identisch mit der aus Dimethylnaphtylamin und Sulfanilsäure erwies. Bei der Diazotirung wird die Carboxylgruppe durch Azogruppe eliminirt.

Die essigsaure Lösung der Base liefert mit der theoretisch nöthigen Menge von Brom ein Monobromdimethylnaphtylamin, ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Dieses zersetzt sich unter lebhafter Reaction bei 260°. Diazosalze liefern keine Kombination, in Folge dessen ist es wahrscheinlich, dass das Bromatom in Parastellung zur Amidogruppe sich befindet.

Die Einwirkung von Salpetersäure ist auf Dimethylalphanaphtylamin eine sehr energische. Es bilden sich dabei wesentlich zwei Nitroproducte von 87—80° und 126—128° Schmp.

Dimethylnaphtylamin liefert mit rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen oder beim Erhitzen desselben mit 4 Theilen conc. Schwefelsäure auf 150° eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Sulfosäure. Dieselbe ist in Wasser schwer löslich. Es entsteht auch eine leichtlösliche isomere Säure, welche jedoch nicht näher untersucht wurde.

Von besonderem Interesse ist die Condensation von Dimethylnaphtylamin mit aromatischen Aldehyden.

Benzoaldehyd reagirt mit Dimethylnaphtylamin auf dieselbe Weise und unter denselben Bedingungen wie Dimethylanilin. Es bildet sich dabei Tetramethyldiamidodinaphtylphenylmethan. Diese gut charakterisirte Verbindung lässt sich aber auffallenderweise in das zugehörige Carbinol nicht überführen. Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil wirken nicht in der erwarteten Richtung. Als Ursache dieses abweichenden Verhaltens nehmen P. Friedländer und P. Welmans[1]) die Gegenwart von Naphtylaminresten an, welche wahrscheinlich leichter als der Methanrest angegriffen werden.

Das von denselben Autoren dargestellte Hexamethyltriamidodinaphtylphenylmethan

$$CH\begin{cases} C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

lieferte bei der Oxydation dasselbe negative Resultat. Für diese Erklärung bildet das Verhalten der Leukobase des Victoriablaus B, des Tetramethylphenyltriamido-αnaphtyldiphenylmethans,

$$CH\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 \cdot N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \end{cases}$$

[1]) Ber. 21, 3129.

gegen Oxydationsmittel eine weitere Stütze, indem sich dasselbe nicht zurückoxydiren lässt. Hiernach reicht schon die Anwesenheit eines Naphtylaminrestes aus, um die Oxydation der Methingruppe abzulenken.

Die angeführten Derivate bilden eine vollkommene Zusammenstellung der bis auf heutigen Tag über Dimethylalphanaphtylamin veröffentlichte Arbeiten.

Bei der Einwirkung von Methylenjodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin tritt, bei geeigneten Bedingungen, Condensation ein, indem sich Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet:

$$CH_2J_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} \quad 2HJ + CH_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Diese Synthese wurde zuerst von Hanhart[1]) ausgeführt. Das gebildete Methanderivat stellt schöne glänzende Blätter von 90—91° Schmp. dar; es destillirt unzersetzt über. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Chloranil und Essigsäure tritt eine intensive Färbung ein, wegen Bildung des zugehörigen Hydrols.

Obiger interessanter Körper entsteht aber auch, nach meiner Erfahrung, auf viel einfacherem Wege, durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin.

Man behandelt Dimethylanilin in einem Becherglase mit dem Zweifachen der theoretisch nöthigen Menge flüssigen Formaldehyds und der einfachen Menge Chlorzink unter fortwährendem Umrühren und gelindem Erwärmen so lange, bis die Masse eine gelbe Färbung und dicke Consistenz angenommen hat. Nach Entfernung

[1]) Ber. 21, 3129.

des Chlorzinks mittelst Wasser und entsprechender Reinigung krystallisirt Tetramethyldiamidodiphenylmethan aus Alkohol in denselben schönen Blättern aus. Der Schmelzpunkt ist übereinstimmend mit Hanhart's Angabe zu 91° gefunden worden. Die Reaction verläuft fast quantitativ, gemäss folgender Gleichung:

$$CH_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} = H_2O + CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die Base gibt ebenfalls mit Chloranil und Essigsäure eine intensive Blaufärbung, so dass über die Identität der Verbindung kein Zweifel besteht.

In neuerer Zeit wurden einige Reactionen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans patentirt, welche hier nur kurz angeführt sein mögen. Behandelt man nämlich die Base mit rauchender Schwefelsäure, so tritt nach D. R. P. 54021. der Farbwerke von Meister Lucius und Brüning[1] in Höchst a. M. die Bildung eines Sulfons ein. Dieses Sulfon lässt sich leicht durch oxydirende Agentien zu einem Keton oxydiren. Als Zwischenproduct entsteht ein grüngefärbtes Hydrol nach fofgender Gleichung:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} > CH_2 + SO_3 = H_2O +$$

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \\ SO_2 < \qquad > CH_2 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \\ SO_2 < \qquad > CH_2 + O_2 = H_2O + \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \\ SO_2 < \qquad > CO \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix}$$

[1] Vergl. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band II. p. 59.

Einen weiteren Beitrag zur Umwandlungsfähigkeit des Tetramethyldiamidodiphenylmethans bildet das von A. Feer[1]) patentirte Verhalten der Base gegen Anilin und Schwefel. Behandelt man nämlich Tetramethyldiamidodiphenylmethan unter geeigneten Bedingungen mit Schwefel und Anilin, so tritt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Nach Versetzen mit Essigsäure und Ausfällen mittelst Chlorzink und Kochsalz und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe, concentrisch gruppirte Prismen. Es resultirt hierbei ein phenylirtes Auramin, dessen Bildung höchst wahrscheinlich auf eine intermediäre Entstehung von Thioketon zurückzuführen ist, im Sinne folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \quad >CH_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array} + S_2 = H_2S + \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \quad >CS \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \quad >CS \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array} + NH_2 \cdot C_6H_5 = H_2S + \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \quad >CN \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

Entsprechend der Condensation von Dimethylanilin mit Phosgen, tritt dieselbe noch leichter bei Anwendung von Thiophosgen, $CSCl_2$ ein. Diese Reaction wurde zuerst von A. Kern[2]) ausgeführt und patentirt. Die Einwirkung von Thiophosgen erfolgt in zwei Phasen:

$$1)\ 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + CSCl_2 = \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ CSCl \end{array} + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \, HCl$$

[1]) D. R. P. 53617; Friedländer Patente, Band II. p. 60.
[2]) D. R. P. 37730; Friedländer Patente, Band I. p. 94.

2) $2C_6H_5 . N(CH_3)_2 + C_6H_7 . N(CH_3)_2 = \begin{matrix} \\ | \\ CSCl \end{matrix}$

$$C_6H_5 . N(CH_3)_2 HCl + CS = \begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2, \end{matrix}$$

welche von einander deutlich unterschieden werden können; sie können jedoch auch, je nach der Arbeitsweise, nebeneinander verlaufen.

Gelegentlich einer Untersuchung über Auramin bemerkt W. Fehrmann[1]), dass dasselbe Keton sich auch durch Umsetzung von Auramin mit Schwefelkohlenstoff

$$\begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ | \\ C = NH \\ | \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix} + CS_2 = HSCN + \begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ | \\ C = S \\ | \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

bildet. C. Graebe[2]) brachte den Nachweis, dass selbst Schwefelwasserstoff ausreicht, um die Umwandlung zu bewirken. Das Tetramethyldiamidodiphenylthioketon bildet das einzig bis auf heutigen Tag bekannte basische Thioketon. Es stellt somit ein Analogon der im Jahre 1876 von Miehler dargestellten Carbonylverbindung dar.

Nach verhältnissmässig leichter und schnell zu bewirkender Reinigung bildet das Thioketon schöne rubinrothe Krystallblätter, deren Farbe demselben eigen ist und nicht etwa von Verunreinigungen herrührt. Diese Thatsache veranlasste V. Meyer[3]) zur Annahme einer anderen Constitutionsformel dieses Thioketons, da die entsprechende Carbonylverbindung

$$CO < \begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

[1]) Ber. 20, 2859.
[2]) Ber. 20, 3261.
[3]) Ber. 20, 1732.

und das von C. Engler dargestellte Thiobenzophenon,

$$CS{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$$

farblos sind. Es scheint hier eine desmotropische Erscheinung vorzuliegen, wonach diesem Körper eine doppelte Structurformel zukommen würde: also zwischen

$$C{<}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}{>}S \quad \text{und} \quad C{=}S{<}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}$$

Die erste Form könnte demgemäss bei Ketonreactionen in die zweite übergehen. Zu Gunsten dieser geistreichen Auffassung spricht auch das von O. Baither[1]) dargestellte Jodmethylat des Thioketons,

$$C{<}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}{>}S{<}^{\diagup}_{J\,CH_3}$$

welches eine ausgeprägt färbende Eigenschaft besitzt. Von C. Graebe[2]) wurde der Einwand erhoben, dass bei dieser ringförmigen Bindung das Schwefelatom einem Ring von 7 Atomen angehörte.

Condensirt man Dimethylanilin mit Chloralhydrat unter Zugabe von Zinkchlorid auf einem kochenden Wasserbade, so entsteht das Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan

$$[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3{=}C-C{<}^{[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{H},$$

welches, seiner Schwerlöslichkeit in Aether wegen, leicht isolirt werden kann. Diese Reaction wurde von O. und E. Fischer[3]) zuerst ausgeführt. Die

[1]) Ber. 20, 1733.
[2]) Ber. 20, 3268.
[3]) Ber. 11, 951; Ber. 11, 2095.

genannten Forscher untersuchten jedoch die ätherische Lösung nicht näher. Erst P. Boessneck[1]) machte die unerwartete Mittheilung, dass die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Masse mit conc. Schwefelsäure einen gut krystallisirenden Körper liefert. Die nunmehr isolirte Verbindung erwies sich alsbald als ein Derivat des Trichloräthans, dem zweifelsohne folgende Constitution zukommt:

$$Cl_3 \quad C - C \quad \begin{matrix} OH \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ H \end{matrix}.$$

Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Chloralhydrat tritt Condensation successive ein, indem zuerst die Aldolcondensation erfolgt und erst nachher die Chloroformgruppe in Wirkung kommt. Die zuerst erhaltenen schlechten Ausbeuten konnten bei weiterem Studium[2]) der Reaction bis auf 82% der berechneten Menge gebracht werden. Das Dimethylamidophenyloxytrichloräthan bildet, seiner Reactionsfähigkeit wegen, sowohl theoretisches, wie auch praktisches Interesse. Behandelt man es nämlich mit concentrirter Kalilauge unter gelindem Erwärmen, so resultirt der Dimethylamidobenzaldehyd unter Abspaltung von Chloroform:

$$Cl_3 = C - C - \begin{matrix} H \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix} + 4KOH =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ COH \end{matrix} + 3KCl + HCOOK + 2H_2O$$

Dieser Aldehyd condensirt sich leicht mit Dimethylanilin, wodurch das Hexamethylparaleukanilin entsteht. Die letzt genannte Verbindung stellte sich

[1]) Ber. 18, 1516.

[2]) Vergl. Ber. 19, 365; Ber. 20, 3193.

als mit der aus Orthoameisensäureäther dargestellten identisch heraus. Somit nimmt die Aldehydgruppe die Parastellung ein. Endlich sei noch bemerkt, dass nach G. Zierold[1]) die Condensation von Chloralhydrat und Dimethylanilin quantitativ verläuft, wenn statt des Chloralhydrates und Chlorzinks, das Anhydrid desselben und Phenol angewendet werden. Das Phenol dient hier nur als Lösungsmittel.

Die im zweiten Theil der Einleitung beschriebenen zahlreichen Condensationen, welche das Dimethylanilin eingeht, lassen analoge Reactionen und Derivate der entsprechenden tertiären Naphtalinbase voraussehen. Inwiefern diese sowohl theoretisch als auch praktisch wichtige Voraussetzung sich bei Dimethylalphanaphtylamin bestätigt hat, soll im folgenden experimentellen Theil gezeigt werden.

[1]) Patentanmeldung 1312, ausgelegt am 12. März 1891.

Experimenteller Theil.

$\alpha_1\ \alpha_4$ Dimethyloxynaphtylamin.

$$N(CH_3)_2$$

OH

Die in Wasser schwer lösliche Modification von $(\alpha_1\ \alpha_4)\ C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ wird mit der 5 bis 6fachen Menge Aetzkali auf folgende Weise verschmolzen: man bringt das Aetzkali auf eine Temperatur von 250—255°. nimmt alsdann die Flamme weg und gibt der Schmelze die gut getrocknete und gepulverte Sulfosäure in kleinen Portionen zu. Man durchmischt das Ganze sorgfältig und steigert die Temperatur der Schmelze auf kurze Zeit bis auf 260°. Dieselbe nimmt alsdann eine deutlich veränderte Beschaffenheit an, wobei sich an der Oberfläche eine schwarz gefärbte leicht flüssige Masse ausscheidet. Die Schmelze wird am besten in einer Nickelschale ausgeführt. Durch Abschöpfen einer kleinen Probe, Ansäuern. Neutralisiren und Fällen mittelst $NaHCO_3$ überzeugt man sich von dem richtigen Verlauf der Reaction. Den

erkalteten Kuchen behandelt man mit überschüssiger Salzsäure, kocht kurze Zeit auf und filtrirt durch ein feuchtes Filter. Das Filtrat lässt man erkalten, neutralisirt vorsichtig mit Natron und fällt alsdann durch überschüssiges doppelkohlensaures Natron, wobei die Masse sich zusammenballt. Man wäscht nunmehr das Ganze einige Mal mit Wasser und löst den zurückgebliebenen Körper in einer kleinen Menge verdünnten Alkohols auf. Nach einiger Zeit krystallisirt das freie Dimethylalphaamidonaphtol in gut ausgebildeten langen Prismen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in vollkommen reinem Zustande. Die Ausbeute ist befriedigend: aus 27 gr der Sulfosäure erhält man etwa 9 gr des Rohproductes.

Analysen:

0,2130 gr Sub. gaben 0,6040 gr CO_2 und 0,1370 gr H_2O.
0,2137 gr Sub. gaben 13,7 cc bei 0° und 760 mm entsprechend:

Gefunden:		Berechnet:
77,32 %	C	77,00 %
7,14 %	H	6,95 %
8,05 %	N	7,49 %.

Das Dimethylalphaamidonaphtol bildet lange durchsichtige Prismen, welche sich an der Luft wenig bräunen. In Wasser ist es wenig, in verdünntem Alkohol leicht und in Aether schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113°. Das salzsaure, $C_{10} H_6 . N(CH_3)_2 HCl . OH$, sowie das schwefelsaure $(C_{10} H_6 N(CH_3)_2 OH)_2 H_2 SO_4$ Salz bilden schöne weisse Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind. Seiner doppelten Natur entsprechend wird $(\alpha_1 \alpha_4) C_{10} H_6 . N(CH_3)_2 . OH$ sowohl von verdünnten Säuren,

wie Alkalien gelöst. In alkalischer Lösung bildet es mit Diazobenzolchlorid einen orangerothen Farbstoff. Durch Chromsäure wird es kirschroth gefärbt. Eisenchlorid gibt keine charakteristische Färbung.

Platinchloridverbindung des (α_1 α_4) Dimethylamidonaphtols.

Das Dimethylalphaamidonaphtolchlorhydrat wird in wenig Wasser aufgelöst und mit überschüssigem Platinchlorid versetzt; es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus kleinen Nadeln bestehend, aus. Man saugt denselben ab, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet bis zum constanten Gewicht, in Vacuum, was nach etwa drei Tagen erreicht wird. Die ausgeführten Analysen zeigten folgendes Resultat:

I. 0,2173 gr Sub. gab 0,0513 gr Pt.
II. 0,2305 gr Sub. „ 0,0542 gr Pt.,

entsprechend der Formel:

$$(\alpha_1\ \alpha_5)\ (C_{10}\ H_6\ .\ N(CH_3)_2\ .\ OH\ HCl)_2\ Pt.\ Cl_4 - 2H_2O$$

Berechnet:		Gefunden:
23,73 %	Pt.	I. 23,56 %
		II. 23,51 %.

Zum Nachweis des vorhandenen Krystallwassers wurde dasselbe Salz vorsichtig bei 70° im Trockenschrank zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse zeigte alsdann folgendes Resultat:

0,1676 gr Sub. gab 0,0413 gr Pt., entsprechend der Formel:

$$(\alpha_1\ \alpha_7)\ (C_{10}\ H_6\ .\ N(CH_3)_2\ .\ OH\ HCl)_2\ PtCl_4.$$

Berechnet:		Gefunden:
24,82 %	Pt.	24,64 %.

$\alpha_1\ \alpha_2$ Amidonaphtol.

NH_2

OH

Die zugehörige $\alpha_1\ \alpha_2$ Amidosulfosäure, welche man nach den Angaben von Witt [1]) durch Sulforiren von salzsaurem α-Naphtylamin in der Kälte erhält, wird auf folgende Weise verschmolzen: 20 gr der Amidosulfosäure werden fein pulverisirt und allmählich in die 6fache Menge Aetzkali, welches auf 230°–235° erwärmt ist, eingetragen. Man rührt vorsichtig um, so dass die Schmelze möglichst wenig mit Luft in Berührung kommt. Nach einigen Minuten unterbricht man das Erhitzen und überzeugt sich mittelst einer kleinen Probe vom Verlauf der Reaction. Bei richtigem Verschmelzen kommt auf der Oberfläche eine dunkle schaumähnliche Masse zum Vorschein. Der ganze Inhalt der Schale wird mit Wasser und alsdann mit einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure behandelt. Man kocht die Flüssigkeit auf und filtrirt vom ausgeschiedenen Harz ab. Das röthlich gefärbte Filtrat wird schnell abgekühlt, mit Aetznatron vorsichtig neutralisirt, und schliesslich mit doppelkohlensaurem Natron ausgefällt. Das $\alpha_1\ \alpha_2$ Amidonaphtol scheidet sich alsbald in grauen Flocken aus. Dasselbe wird mit Aether extrahirt, wobei diese Operation 2 bis 3 Mal wiederholt werden muss. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt im Fraktionskolben

[1]) Ber. 19,578.

ein gelblich gefärbter, gut krystallisirender Körper zurück. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man denselben aus verdünntem Alkohol um; dabei erhält man schön ausgebildete, fast weisse durchsichtige Nadeln. Die Ausbeute lässt immer noch bei diesem Verfahren viel zu wünschen übrig: aus 30 gr der Sulfosäure erhält man etwa 2—3 gr des reinen Productes. Es lässt sich sagen, dass je schneller die hierzu nöthigen Operationen ausgeführt werden, desto günstiger die Ausbeute ausfällt.

Analysen:

0,2216 gr Sub. gaben 0,0027 gr CO_2 u. 0,1295 gr H_2O
0,2303 gr Sub. gaben 17,7 cc N bis 0° und 760 mm.

Berechnet:		Gefunden:
75,47 %	C	75,00 %
5,66 %	H	5,96 %
8,80 %	N	8,87 %.

Das $\alpha_1\,\alpha_2$ Amidonaphtol gibt kein Platindoppelsalz. Eisenchlorür keine Fällung. $\alpha_1\,\alpha_2$ Diazonaphtalinsulfosäure erzeugt in schwach alkalischer Lösung einen blauen, in Wasser unlöslichen Azofarbstoff; durch Säuren wird derselbe roth. Eisenchlorid erzeugt mit $\alpha_1\,\alpha_2$ Amidonaphtol eine schmutzig grüne, dagegen Chromsäure eine kirschrothe Färbung. Es löst sich in Säuren wie in Alkalien. Das salzsaure

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} .NH_2\,HCl \\ .OH \end{matrix}$$

wie das schwefelsaure Salz.

$$\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} .NH_2 \\ .OH \end{matrix}\right)_2 H_2SO_4$$

sind nicht unerheblich in Wasser löslich. Das reine Amidonaphtol schmilzt unter Zersetzung bei 193° uncor.

Das $\alpha_1\,\alpha_3$ Amidonaphtol wurde laut D. R. P. 49448 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin durch Verschmelzen der Laurent'schen Amidonaphtalinsulfosäure dargestellt, jedoch nicht beschrieben.[1])

Condensation des Dimethylalphanaphtylamins mit Formaldehyd.

Behandelt man Dimethylalphanaphtylamin mit Formaldehyd, so tritt unter geeigneten Bedingungen Condensation ein, indem ein disubstituirtes Methanderivat resultirt. Den Vorgang, der dabei stattfindet, kann man auf folgende Weise zum Ausdruck bringen:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} \quad OCH_2 = H_2O + H_2C\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

20 gr Dimethylalphanaphtylamin werden in einem kleinen Becherglase mit der 2fachen Menge des theoretisch nöthigen flüssigen Formaldehyds und der anderthalbfachen Menge festem Chlorzink in Pulverform zusammengebracht und innig mit einem Glasstab durchgearbeitet. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet, wobei sich alsdann Wärmeentwickelung bemerkbar macht. Nach einiger Zeit erwärmt man das Ganze vorsichtig auf einem Drahtnetz so lange, bis die flüssige Consistenz verschwunden ist und das Umrühren mittelst Glasstab einen merklichen Widerstand bietet. Eine kleine Probe soll nach zweimaligem Digerien mit heissem Wasser, Auswaschen mit absolutem Alkohol und Auflösen des Rückstandes in möglichst wenig heissem Benzol — beim Erkalten reichlich weisse, gut krystallisirende Verbindung liefern. Andernfalls ist es

[1]) Vergl. Ber. 23, R. 41.

rathsam, noch mehr Formaldehyd zuzusetzen und das Erwärmen weiter fortzuführen. Bei unvollständiger Reaction ist das Product nur sehr schwer zu bekommen. Die nunmehr erkaltete und feste Masse wird mit warmem Wasser drei bis vier Mal digerirt, wobei sämmtliches Chlorzink entfernt wird. Das gelblich gefärbte Condensationsproduct wird sorgfältig mit absolutem Alkohol nachgewaschen. In diesem Zustande kann die Substanz direct aus Benzol umkrystallisirt werden. Man löst dieselbe in möglichst wenig heissem Benzol auf, filtrirt durch ein mit Benzol benetztes Filter und lässt erkalten. Es scheiden sich in der Kälte schöne weisse, flache Prismen aus. Zur weiteren Reinigung werden dieselben von der Mutterlauge gut abgepresst und nochmals aus Benzol umkrystallisirt; nunmehr ist die Substanz, nach vorhergehendem Trocknen bei 90°, analysenrein. Aus 20 gr. Dimethylalphanaphtylamin erhält man leicht 15 gr. des reinen Productes.

Analysen:

0,2080 gr Sub. gab 0,6455 gr CO_2 u. 0,1371 gr H_2O
0,1897 gr Sub. gab 11,6 cc bei 0° und 760 mm.

Berechnet:		Gefunden:
84,74 %	C	84,37 %
7,63 %	H	7,30 %
7,62 %	N	7,71 %

Das Tetramethyldiamidoalphadinaphtylmethan bildet gut ausgebildete weisse, flache Prismen. Es ist in absolutem Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich. Sein Schmp. liegt bei 173–174° uncorr. Wird von Säuren gelöst. Mit Diazosalzen combinirt es sich nicht.

Oxydationsversuche von Tetramethyldiamidodinaphtylmethan.

Von einigem Interesse waren die Versuche, welche eine directe Ueberführung der Methingruppe in eine Ketongruppe bezweckten, da man auf diesem Wege zu entsprechenden basischen Triphenylmethanderivaten gelangen könnte. Dieselben sollen nachstehend möglichst kurz angegeben werden. Durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung wird Tetramethyldiamidodinaphtylmethan zersetzt, indem sich schmutzig grüne Flocken ausscheiden. Dieselbe Wirkung hat auch verdünnte Chromsäure. Durch längeres Kochen mit concentrirter Arsensäure wird die Substanz dunkelroth gefärbt, es konnte aber nicht die Bildung des Tetramethyldiamidodinaphtylketons wahrgenommen werden. Wasserstoffhyperoxyd wurde ebenfalls ohne Erfolg angewandt. Behandelt man Tetramethyldiamidodinaphtylmethan mit Tetrachlorchinon und Eisessig, so tritt bei Erwärmen eine schöne blaue Färbung ein, welche bei längerem Erhitzen intensiver wird. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, abfiltrirt und das Filtrat mit Natron ausgefüllt. Die grünlich gefärbte Base zieht man mit Aether aus und verdampft den Aether. Es blieb alsdann eine gelbe, schmierige Masse zurück; durch Salzsäure konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden. Nach dem Verhalten des Tetramethyldiamidodiphenylmethans gegen Chloranil und Eisessig ist es kaum zu bezweifeln, dass die Entstehung einer intensiveren blauen Färbung bei entsprechendem Methanderivat des Naphtalins auf eine partielle Bildung des Hydrols zurückzuführen ist.

Versuche zur Darstellung des Tetramethyldiamidoalphadimethylsulfons.

Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen auf Tetramethyldiamidodinaphtylmethan konnte man die Bildung eines Sulfons nach folgender Gleichung erwarten:

$$H_2C\begin{matrix}<C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2\\ <C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} + SO_3 = H_2O + H_2C\begin{matrix}<C_{10}H_5\cdot N(CH_3)_2\\ >SO_2\\ <C_{10}H_5\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Es gelang jedoch nicht, diese interessante Reaction auch unter Anwendung verschiedenartiger Versuchsbedingungen auszuführen. In Folgendem dürfte von einigem Interesse die Beschreibung des Verhaltens von Tetramethyldiamidodinaphtylmethans gegen rauchende und englische Schwefelsäure sein. Bringt man nämlich in ein Kölbchen Tetramethyldiamidodinaphtylmethan mit einer Säure von 25 % Anhydrid zusammen und erwärmt das Ganze auf etwa 120°, so tritt eine starke blaue Färbung, neben einem deutlich wahrnehmbaren Geruch nach schwefliger Säure auf. Es lag sehr nahe die Versuchsbedingungen umzuändern und statt der immerhin hohen Temperatur und der stark Anhydridhaltigen Säure — die Reaction auf dem Wasserbade und bei Anwendung einer schwächeren Säure auszuführen. Unter diesen umgeänderten Bedingungen trat keine Färbung mehr ein, aber die Bildung des Sulfons konnte nicht wahrgenommen werden; nach Uebersättigen des Kolbeninhaltes mit Ammoniak und entsprechendem Reinigen zeigte die zurückgebliebene Substanz fast denselben Schmelzpunkt wie das Tetra-

methyldiamidodinaphtylmethan. Bei Anwendung von überschüssiger englischer Schwefelsäure und langem Erwärmen bei 105° konnte ebenfalls die Bildung eines Sulfons nicht constatirt werden. Hiebei entsteht eine oder mehrere Sulfosäuren des Tetramethyldiamidodinaphtilmethans, welche in Wasser leicht löslich sind. Die in üblicher Weise dargestellten Kalksalze konnten nicht zum Krystallisiren gebracht werden; ebensowenig gelang es durch Schmelzen mit NaOH die Hydrotylderivate zu isoliren. Ich habe desshalb diese Säure nicht weiter untersucht.

Versuche zur Darstellung des Tetramethyldiamidoalphadinaphtylthioketons.

Entsprechend der Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylthioketon konnte man das entsprechende Keton des Dimethylnaphtylamins, bei Einwirkung von Thiophosgen auf Dimethylalphanaphtylamin erwarten. Dieser Vorgang liesse sich mittelst nachstehender Gleichung ausdrücken.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + Cl_2CS = 2HCl + \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \\ >CS \\ C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

In ein Kölbchen, welches 18 gr Dimethylalphanaphtylamin enthielt und welches gut gekühlt war, wurden allmählich 7 gr Thiophosgen, welches mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war, tropfenweise zugegeben. Es erfolgte eine merkliche Wärmeentwickelung, wobei das Ganze eine braunrothe, starre Beschaffenheit annahm. Zur Entfernung des überschüssigen Thiophosgen wurde das Kölbchen mit warmem Wasser behandelt. Nach schwacher Neutrali-

sation mittelst Ammoniak blieb eine dunkelroth gefärbte Masse zurück. Den Ueberschuss von Dimethylnaphtylamin wurde versucht durch überhitzten Dampf zu entfernen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Die zurückgebliebene schmierige Masse wurde auf einen Thonteller ausgebreitet und nach einigen Tagen wurde versucht, durch Umkrystallisiren die Substanz zu reinigen; als Lösungsmittel waren Chloroform, Ligroin, Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther ohne jeglichen Erfolg angewandt. — Diese zum Theil unangenehmen, zum Theil mühevollen Versuche wurden eingestellt.

Versuche zur Darstellung des Phenyltetramethyldiamidoalphanaphtylketoimids.

Einige Gramm von Tetramethyldiamidodinaphtylmethan wurden im Reagensglas mit Schwefel und überschüssigem Anilin eine Zeit lang zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit wird bei weiterem Erhitzen immer dunkler, wobei man eine sehr geringe Entwickelung von H_2S bemerkt. Nach dem Abkühlen konnten jedoch deutlich die unveränderten Bestandtheile erkannt werden. Die Reaction könnte durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}\right\rangle CH_2 + S + C_6H_5 \cdot NH_2 =$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}\right\rangle C = N \cdot C_6H_5 + H_2S$$

Condensationsversuche von Dimethylalphanaphtylamin mit Chloralhydrat resp. Chloral.

a. Chloralhydrat, Dimethylnaphtylamin und Chlorzink.

Bringt man in ein Kölbchen 5 gr Dimethylnaphtylamin mit 4,5 gr Chloralhydrat und 3—4 gr Chlor-

zink, durchmengt das Ganze und lässt es bei einer Temperatur von ca. 50° 12 Stunden stehen, so bemerkt man, dass die Masse eine dickere Consistenz und eine dunklere Farbe annimmt. Die so gewonnene dicke Flüssigkeit wird zunächst durch wiederholtes Digeriren mittelst reinem Wasser von überschüssigem Chlorzink befreit, wonach man die zurückgebliebene schmierige Substanz mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak behandelt. Nach Entfernung von Ammoniak behandelt man das Ganze mit Aether, trennt die ätherische Lösung und verdampft den Aether; es bleibt dabei eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von sehr dicker Consistenz zurück. Durch anhaltendes Einleiten von Wasserdampf wurde möglichst das Dimethylalphanaphtylamin entfernt. Der Rest der Substanz gab jedoch keine Ausfällung nach Behandeln desselben mit concentrirter Salzsäure. Es tritt hierbei theilweise Lösung der schmierigen Masse ein, welche jedoch wieder durch überschüssiges Wasser getrübt wird. Demzufolge konnte die Bildung eines Dimethylalphanaphtylamintrichloroxyäthans nicht nachgewiesen werden. Die Bildung dieses Körpers könnte man sich nach folgender Gleichung vorstellen:

$$C_{10}H_7 . N(CH_3)_2 + CCl_3 . C \begin{matrix} OH \\ OH \\ H \end{matrix} =$$

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ H \\ C \quad OH \\ CCl_3 \end{matrix} + H_2O$$

Die in Aether nicht gelöste Masse wurde theils durch Anwendung von geeigneten Lösungsmitteln zu Umkrystallisiren, theils durch Lösen in conc. Salz-

säure zu reinigen versucht, beides jedoch ohne jeglichen Erfolg. Es ist somit die ziemlich zweifelhafte Bildung eines pentasubstituirten Aethanderivats, welches gemäss der Gleichung:

$$CCl_3 . C\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix} + 5C_{10}H_7 . N(CH_3)_2 =$$

$$\left(C_{10}H_6 . N(CH_3)_2\right)_3 = C - C\begin{matrix}\left(C_{10}H_6 . N(CH_3)_2\right)_2\\H\end{matrix}$$

entstehen könnte, nicht nachgewiesen.

b. Chloral, Phenol und Dimethylnaphtylamin.

10 gr Dimethylnaphtylamin wurden mit 8 gr Chloral und einigen Tropfen geschmolzenem Phenol in ein Kölbchen zusammengebracht und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einem Tage färbt sich die Masse dunkelgrün und nimmt etwas dickere Consistenz an; nach 3–4 Tagen wird dieselbe dunkler und schwerflüssiger. Nach 5 Tagen wurde eine Probe mit Wasser einige Mal digerirt, wobei sowohl Phenol, wie Chloral in Lösung gingen. Durch die überschüssige verdünnte Salzsäure konnte einigermassen das unveränderte Dimethylnaphtylamin entfernt werden. Aus der zurückgebliebenen schmierähnlichen Masse gelang es auf keine Weise durch geeignetes Operiren mittelst Lösungsmitteln, sowie starker Salzsäure, einen einheitlichen Körper zu gewinnen. — Das negative Resultat der Anwendung von Chloralhydrat und Chlorzink hat sich auch bei Anwendung von reinem Chloral und Phenol vollständig wiederholt. — Es verdient erwähnt zu werden, dass bei Anwendung von Dimethylnaphtylamin und Chloral

ohne Phenol, welches als Lösungsmittel wirkt, sich nach kurzer Zeit Parachloral ausscheidet.

Zu diesen Versuchen angewandtes Dimethylalphanaphtylamin wurde sorgfältig mit wenig Essigsäureanhydrid fractionirt, so dass die Monomethylverbindung vollkommen ausgeschlossen war.

Versuche zur Bestimmung der Constitution der substituirten Derivate des Dimethylalphanaphtylamins.

a. Desmethyliren des $\alpha_1\,\alpha_4$) Dimethyloxynaphtylamins.

Das oben beschriebene Dimethyloxynaphtylamin wurde in Form des salzsauren Salzes

$$C_{10}H_6 \cdot \begin{matrix} N(CH_3)_2\,HCl \\ OH \end{matrix}$$

in ein Rohr mit 3—4facher Menge von Jodwasserstoffsäure von 127° Siedpunkt eingeschlossen und eine Zeit lang auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre sah wenig verändert aus, so dass das Erhitzen bei 180° fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten zeigte sich im Rohre nur ein kleiner Druck; der Inhalt wurde zunächst mit wenig Wasser und alsdann mit Bisulfitlösung behandelt. Es blieb alsdann eine schwarze Masse von schmieriger Beschaffenheit zurück. Dieselbe löste sich im HCl und NaCH gar nicht auf. Man kann also auf die Weise den Abbau des Dimethyloxynaphtylamins nicht bewirken. Diese Reaction bezweckte eine directe Vergleichung der bekannten Amidonaphtole mit dem — durch Desmethylirung erwarteten.

b. Ueberführung von Dimethyldiamidonaphtalin in Dimethyloxynaphtylamin.

Durch Combination von Sulfanilsäure mit Dimethylalphanaphtylamin entsteht Dimethylamidophenylnaphtylazosulfosäure,

$$C_{10}H_6 \cdot \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N = N - \end{matrix} C_6H_4 \cdot SO_3H,$$

welche nach der allgemeinen Reaction der Azokörper mittelst Zinnchlorür und Salzsäure in das entsprechende Amidoderivat umgewandelt werden kann. Diese Base ist in freiem Zustande unbeständig. Die angestellten Versuche bezweckten das Dimethyldiamidonaphtalin mittelst Diazotirung und darauf folgendes Kochen in Dimethyloxynaphtylamin überzuführen. Es wurde unter folgenden Bedingungen operirt: 5 gr des vollkommen reinen Azokörpers wurden bis zur Entfärbung mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt. Nach erfolgtem Neutralisiren mit Natron extrahirt man das entstandene Dimethyldiamidonaphtalin mit Aether und behandelt die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach Verdunsten des Aethers wurde die wässerige Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Nitrits bei gleichzeitiger guter Kühlung behandelt. Mittelst Harnstoff entfernt man den Ueberschuss an salpetriger Säure, worauf die Flüssigkeit eine Zeit lang gekocht wurde. Man erhält auf diese Weise eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche durch Natriumbicarbonat neutralisirt, einen reichlichen Niederschlag lieferte. Derselbe wurde rasch gesammelt und mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Beim wiederholten Versetzen mit Bicarbonat folgte nunmehr aber keine Ausscheidung. Dasselbe negative Ergebniss trat

auch ein, nachdem man das schwefelsaure Diazodimethylamidonaphtalin, statt in wässeriger Lösung allein, bei Gegenwart von molecularem Kupfer gekocht hat.

c. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido resp. Oxy-Dimethylalphanaphtylamin.

Das negative Resultat, welches erzielt wurde bei der Ueberführung von schwefelsaurem Diazodimethylamidonaphtalin in Dimethyloxynaphtylamin und vor Allem die Bildung eines in Alkalien unlöslichen Productes mussten zur Annahme einer weiter gehenden Oxydation führen. Und in der That führte die Verfolgung des eben ausgesprochenen Gedankens zu ganz interessanten Ergebnissen. Behandelt man die wässrige Lösung von schwefelsaurem Dimethyldiamidonaphtalin,

$$\left(C_{10}\ H_6 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right)_2 H_2SO_4$$

auf die oben geschilderte Weise mit Nitrit und schüttelt alsdann die kalte Flüssigkeit mit Aether aus, so bleibt nach Verdampfen des Aethers ein gelbgefärbter, gut krystallisirender Körper zurück. Derselbe ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, wobei sich ein sehr starker Chinongeruch bemerkbar macht. Die gelbe Substanz löste sich in Alkohol und in viel Wasser auf. Unter dem Mikroskop waren schöne gelbe Nadeln zu constatiren. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 120° (uncor.), also somit alle Eigenschaften des Alphanaphtochinons. Zur weiteren Identificirung wurde die gelbe Substanz in einem Kölbchen gesammelt und durch überhitzten Dampf verflüchtigt. Im inneren Rohr des Liebig'schen Kühlers sammelte sich das Naphtochinon in schönen gelben Nadeln an. Nach dem Trocknen

zeigte die so gereinigte Substanz einen Schmelzpunkt von 120,5° (uncor.). Das reine α-Naphtochinon soll bei 125° (uncor.) schmelzen. Diese Differenz der Schmelzpunkte dürfte auf die Unreinheit der Substanz selbst bezogen werden. Indessen der ausgeprägte Geruch, die Löslichkeitsverhältnisse und die Flüchtigkeit überzeugen von dem unzweifelhaften Vorhandensein des α-Naphtochinons.

Nach dem so erbrachten Beweis der Entstehung des α-Naphtochinons bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyldiamidonaphtalin lag es sehr nahe, die Einwirkung von Nitrit auf Dimethyloxynaphtylamin zu untersuchen. 3 gr Dimethyloxynaphtylamin wurden in einen grossen Kolben gebracht und mit saurer Nitritlösung kurze Zeit gekocht. Man konnte hierbei einen deutlichen Chinongeruch wahrnehmen. Durch Einleiten von überhitzten Dampf und Auffangen des Destillats erhielt man eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe durch Ausschütteln mit Aether vollständig in diesen überging. Nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung blieb ein prächtig gelb gefärbter Körper zurück, welcher gut ausgebildete Nadeln zeigte. Derselbe wurde nochmals mittelst überhitzten Dampf gereinigt. Nach dem Trocknen zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 128—129°. In Alkohol leicht löslich. Beim Verflüchtigen mit Wasserdämpfen trat der starke Naphtochinongeruch auf. Die erhaltenen Resultate stimmen somit recht gut mit der Charakteristik des α-Naphtochinons überein. Fasst man die Ergebnisse der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido- resp. Oxyimethylnaphtylamin zusammen, so lässt sich folgendes behaupten:

1. In Dimethyldiamidoalphanaphtalin befindet sich die freie Amidogruppe in Parastellung zu der dimethylirten. Dies Ergebniss ist ein weiterer Beweis für die Regelmässigkeit des Eintritts der Azogruppe in Parastellung, bei alphamonosubstituirten aromatischen Ringen.
2. Durch die Ueberführung von Dimethylalphaoxynaphtylamin in α-Naphtochinon ist es sehr wahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe sich in Parastellung zur Amidogruppe befindet. Daraus ergibt sich auch die Constitution der zugehörigen Dimethylalphanaphtylaminsulfosäure.

Zusammenstellung.

Es wurde zunächst (α_1 α_4) Dimethyloxynaphtylamin dargestellt und genauer untersucht. Wegen der zu Anfang dieser Arbeit fraglichen Constitution der Dimethylnaphtylaminsulfosäure wurde das (α_1 α_3) Oxynaphtylamin genauer untersucht, wodurch eine directe Vergleichung eines durch Entmethylirung und Verschmelzen entstanden gedachten Amidonaphtols mit den bekannten möglich wäre. Zur Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurde mit Vortheil Formaldehyd und Dimethylanilin angewandt. Diese Condensation gelang auch sehr glatt bei der Darstellung von Tetramethyldiamidodinaphtylmethan.

Alle Versuche bezüglich der Oxydation des letzteren Körpers zu einem Keton schlugen fehl. Die Bildung eines Tetramethyldiamidodinaphtylsulfons konnte nicht erreicht werden. Ebensowenig gelang es, das Tetramethyldiamidodinaphtylthioketon darzustellen.

Versuche zur Darstellung des Phenyltetramethyldiamidoalphanaphtylketoimids sind ebenso erfolglos geblieben. Dimethylalphanaphtylamin condensirt sich mit Chloral resp. Chloralhydrat nicht.

Bemerkenswerth ist die leichte Oxydirbarkeit der monosubstituirten Dimethylalphanaphtylaminderivaten; salpetrige Säure wandelt dieselben theils in der Kälte, theils beim Kochen in Naphtochinon um.

Es ergeben sich somit bei einer directen Vergleichung der Reactionsfähigkeit des Dimethylanilins mit Dimethylalphanaphtylamin ziemlich grosse Differenzen. Dieses zum Theil vermuthete, zum Theil aber gar nicht erwartete Verhalten des letzteren muss naturgemäss von der Constitution der Naphtalinbase bedingt sein. Die diesbezüglichen weiteren Speculationen werden hiermit der Zukunft überlassen.

Karlsruhe, den 24. Juni 1891.